

## 小特集 様々なプラズマプロセスによるダイヤモンドライクカーボン薄膜の作製とその評価

### 2. スパッタリング法による DLC 薄膜の作製

#### 2. Diamond-Like Carbon Films Deposited by Sputtering Method

伊藤 弘高

ITO Hirotaka

株式会社 神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所

(原稿受付：2016年1月18日)

近年, Diamond-Like Carbon (DLC) 薄膜は高い耐摩耗性と潤滑特性を兼ね備えることから自動車の内燃機関を始めとした各種摺動部品への適用が進んでいる. DLC 薄膜の成膜方法には大別して物理蒸着 (PVD) 法と化学蒸着 (CVD) 法の2種があり, 本章では PVD 法のうちスパッタリング法の概説を行うと共に, アンバランスドマグネトロンスパッタリング (UBMS) 法によって成膜された DLC 薄膜の機械的特性や摺動特性の特徴について紹介する.

#### Keywords:

Diamond-Like Carbon (DLC), film, sputtering, UBMS, automotive, sliding, tribology

#### 2.1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜は, 耐摩耗性と低摩擦係数を発現することから自動車用の部品を始めとして近年実用化が進んでいる [1]. 所謂 DLC と呼ばれるものは, 図 1 に示すような水素含有量と  $sp^2$  結合- $sp^3$  結合比率からなる 3 元状態図で表されている [2]. 水素非含有のものは水素フリー-DLC と呼ばれることもあり, アモルファ

スカーボン (a-C) と呼ばれ, 中でもダイヤモンドの結晶構造である正四面体 (テトラヘドラル) 構造の比率が高いものをテトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) と呼び, 硬いことから耐摩耗性に優れるといった特徴がある. 水素が含有されたものは水素化アモルファスカーボン (a-C:H) や水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C:H) と呼ばれ更に区別される. 一般的には, a-C, a-C:H, ta-C, ta-C:H のことを総称して DLC と呼ぶことが多く, 近年は厳密にタイプを区別して記載することも多い. 更に, 水素と炭素以外の成分を導入することで摺動特性等を制御することも可能であり, 各種金属 [3] や Si [4], あるいは窒素 [5] を含有させたものも広義の DLC 膜であり, これら炭素と水素以外の添加物まで含めて図 1 のように分類することはできていない.

本章で扱うスパッタリング法と呼ばれる成膜手法では, 図 1 で示される a-C, a-C:H と呼ばれる領域の皮膜を主に成膜できる. ここで, 簡単に他の DLC 成膜手法との差異を述べる. 同じ PVD 法であるアーキイオンプレーティング (AIP) 法 [6] と比べると, AIP 法では ta-C や ta-C:H が作製できるのに対し, スパッタリング法ではこれら皮膜が形成できないといった欠点がある. これは, AIP 法の方がカーボンのイオン化率が高い状態で成膜できることから,  $sp^3$  比率の高い膜が形成できるのに対し, スパッタ法ではカーボンのイオン化率が低いために ta-C が形成できない. 一方で, AIP 法で成膜された皮膜は固体蒸発源から発生するドロレットと呼ばれる蒸発粒子の影響で表面粗さが大きくなり, 摺動部品などで使用する際には成膜後の表面研磨が必要であるのに対し, スパッタ法では平滑な表面が得られるという利点がある. 近年では, 表面平滑化の観点でフイ

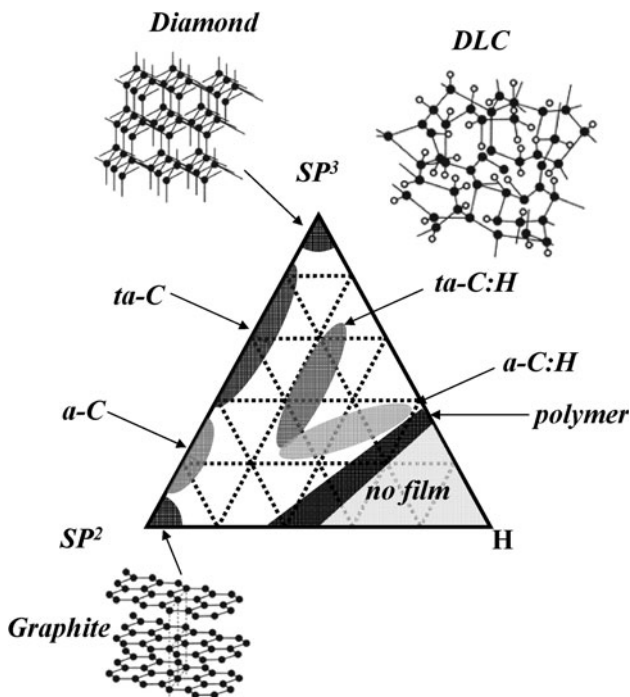


図 1 DLC の 3 元状態図と構造模式図.

ルタードアーキオンプレATING法が考案されているが、フィルターを使用することによる成膜装置の高コスト化や成膜速度の低下などの問題点もある。また、CVD法との比較では、CVD法は原料ガスとして炭化水素系ガスを使用するため、不可避免的に水素がDLC膜中に混入するために水素フリーDLC (a-C, ta-C) が作製できない。更に前述のような炭素、水素以外の成分を添加する場合には金属成分やケイ素成分等を含むガスを使用する必要があるが、ガス種によっては高価であったり、毒性ガスを使用する必要があることから、添加できる成分に限りがある。これに対し、スパッタリング法では固体ターゲットを準備すれば、どのような元素種でも簡単に添加することが可能である。一方で、CVD法では成膜速度がスパッタリング法に比べ速いために生産性に優れるといった利点もある。

上述のようにそれぞれの成膜手法に応じて利点と欠点があることを理解した上で、得たい膜種に応じたプロセスを選択する必要がある。以下ではスパッタリング法に絞った成膜方法およびDLC膜の特徴を説明する。

## 2.2 スパッタリング法について

スパッタリング法とは真空チャンバー内に固体のターゲットと呼ばれる蒸着源と基材とをセットし、真空引きの後に不活性ガス（一般的にはアルゴン (Ar) ガスが広く用いられている）を導入して、ターゲットに負電圧を印加することでグロー放電を発生させ、不活性ガスをイオン化し、それらイオンによってターゲット構成元素を叩き出して基材に付着させる方法である。同じPVD法である蒸着法ではターゲットを蒸発させる必要があるため、高融点金属の成膜が難しいが、スパッタリング法では高融点金属でも問題なく成膜できる。更に、導電性のないターゲット材料に対しても高周波 (RF) 電源によりターゲットに電力を印加することで成膜が可能である。また、ターゲットの種類を合金等にする、あるいは別種の材料をターゲット上に乗せて成膜することで膜の組成を変化させた薄膜の形成も簡単にできるという利点がある。さらに、成膜時に不活性ガス以外のガスを導入することでスパッタ中にスパッタされた物質とガス成分とを反応させる反応性スパッタ法が使用できることも大きな利点の一つである。スパッタリング法は主に電子材料用途で幅広く実用されており、詳細は文献を参照されたい[7]。

### 2.2.1 UBMS法について

DLCを成膜する上で有効なアンバランスドマグネトロンスパッタリング (UBMS) 法について説明する。一般的なスパッタリング装置はバランスドマグネatron (BM) であり、UBMSとBMの違いを図2に概説する。

図2の左に示したのが一般的なマグネatronスパッタ方式と呼ばれるBM方式である。基板の背面に配置された永久磁石の強度が内側と外側で等価になるように設計され、磁場閉じ込めによるArイオンのトラップ効果によって成膜速度の向上やプラズマの安定化を行ったものである。本手法ではArイオンはターゲット近傍に分布しており基材へ積極的に混入することはない。一方で、図2の右図に示

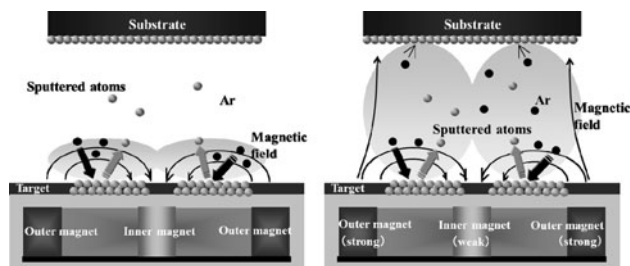


図2 BM(左)とUBMS(右)の概略図。

したUBMSでは、内側磁極と外側磁極のバランスを崩すことで、基板近傍まで磁場領域を拡大することでArイオンの打ち込み効果を狙っている。さらに、図中には示されていないがArイオン打ち込み効果を有効にするために基材への負バイアス電圧の印加を行っている。

図3は、カーボンターゲットをスパッタした時の基材に流入するイオン電流密度をBMとUBMSと比較したものである。BMは外側磁石と内側磁石がフェライト磁石-フェライト磁石の組合せ、UBMSはフェライト磁石-SmCo磁石の組合せである。図3の結果から従来BMに比べUBMSでは高い電流密度が得られている。これは基材(ワーク)に到達するArイオン量の増加と相関しており、BMに比べUBMSの方がArイオンによる改質効果が大きいことを示す。本手法を用いて、Arイオンによる表面改質を行うことでDLC薄膜の膜特性を制御することが可能となった[8]。次節以降では当社UBMS装置を用いたDLC成膜および成膜パラメータと各種膜特性との関係について概説する。

### 2.2.2 密着性の確保について

DLC成膜の説明に入る前に、DLC薄膜の実用化の上で重要な課題である密着性の確保についての説明を行う。一般的にDLC膜は皮膜内部の圧縮残留応力が高く、かつ基材(特に鉄系基材で顕著)との界面に反応層等が形成されないために、DLC膜が基材との界面を起点に剥離してしまうという問題があった。

密着性の向上にはDLCの応力緩和や中間層の導入など

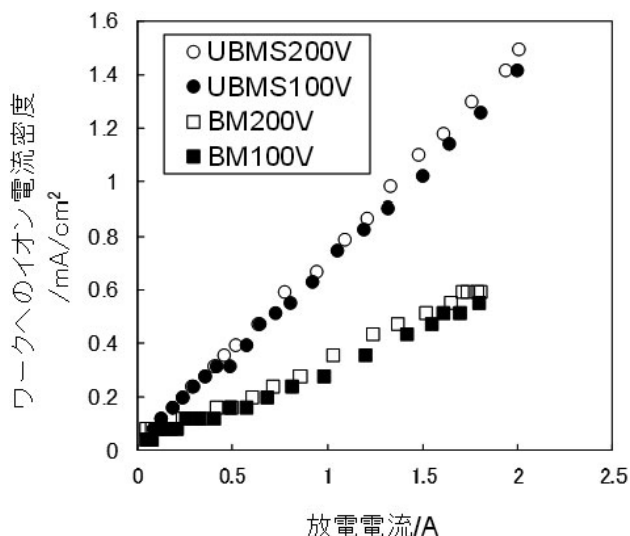


図3 スパッタ蒸発源の磁場配置と基板イオン電流特性。

種々の方法が検討されてきたが、現在の主流は中間層の導入による基材との親和性の向上をめざしたものである[9]。その一例を下記に紹介する。下地として基材に応じてCr, Si, W, Tiなどを用いる例が多いが、ここでは主に鉄系の基材に用いられる下地構成を紹介する。図4に下地の一例を示す。機械部品等で使用されている鉄系の材料では基材との親和性が高いCr下地を用いる。Cr下地上にはDLCとの密着性の観点でタンゲステンカーバイド(WC)を中間層に用いる。さらにWC層の上層にはDLC層に近づくに従いカーボン組成が高くなるWC-Cの傾斜組成層とすることが有効である。超硬合金などの上形成する場合にはCr下地は不要であるが、鉄系の基材では図4に示すCr/WC/WC-C傾斜組成/DLCの構造とすることで、基材/中間層、中間層/DLCの両界面の密着強度を確保できる。本手法でSKH51基材上に成膜したDLC膜は膜厚が1μm以上でも、スクラッチ試験での剥離開始荷重が100N以上、ロックウェル剥離試験でHF1(100kgfでの圧痕打ち込み後の圧痕周辺の剥離やクラック無し)の密着強度を示し、機械部品等に用いても剥離が問題となることは無い。

次にUBMS装置構成と上記中間層の形成方法を図5に従って紹介する。図5は神戸製鋼所製の代表的な中型UBMS装置の模式図である。蒸発源は4基まで搭載可能であり、図4のような構成で成膜する場合にはCr, WC, Cの3種類スパッタリングターゲットを使用する。傾斜組成構造の作製には成膜時のスパッタ電力と導入ガス(アルゴンと炭化水素ガス)の導入量を制御することで狙いの傾斜

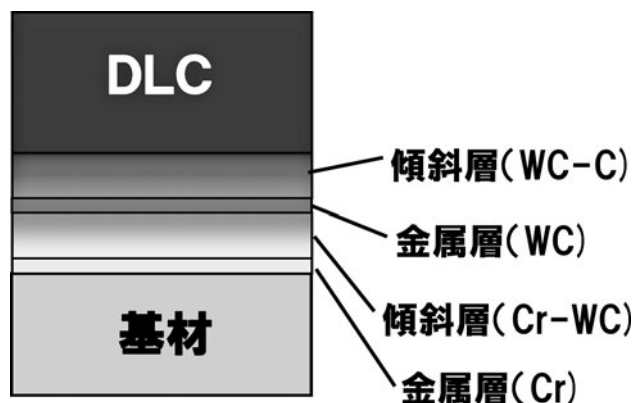


図4 DLCおよび中間層の膜構成の模式図。

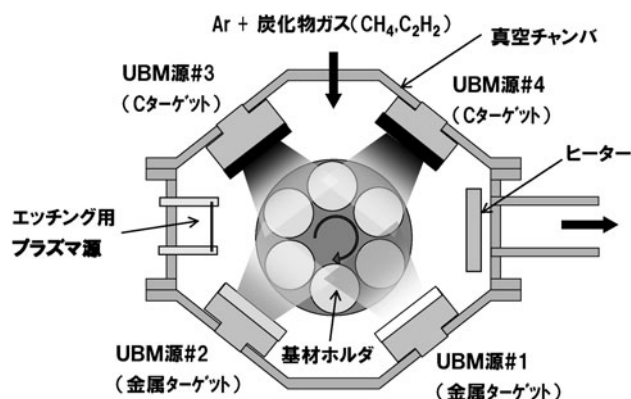


図5 中型UBMS™装置の模式図。

構造を作製することが可能である。

種々の中間層を形成し、密着性を確保できることはスパッタリング法の大きな強みの一つであり、近年ではCVD法でDLC薄膜を形成する場合でも、中間層は密着性に優れたPVD法で形成することが多い。

### 2.2.3 DLC成膜条件による膜特性の変化

以下のDLC成膜結果は小型のアンバランスドマグネトロンスパッタリング装置(UBMS202:神戸製鋼所製)を用いたものであり、蒸発源には直径6インチのカーボン(C)ターゲットとクロム(Cr)ターゲットを用いた。中間層は実部品レベルの密着性は不要であることから図4とは異なるCr/Cr-C傾斜組成/DLC構造とした。

DLC成膜には装置内に基材(超硬合金, Si(100)ウエハ, SKH51)をセットし、 $2 \times 10^{-3}$ Pa以下になるまで真空引きを行った後に、基材表面の洗浄のためにArイオンボンバードを行った。始めにCr/Cr-C組成傾斜層を成膜した後、成膜条件を変化させてDLC膜を成膜した。DLC成膜時にはArとメタン(CH<sub>4</sub>)ガスを導入し、全ガス圧を0.6Paとなるように調整した。DLC膜中の水素含有量はArとメタンの導入ガス量比で制御した。

表面粗さは原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定し、硬さの測定にはナノインデントによりBerkovich型ダイヤモンド圧子を用いて測定し、硬さのデータは澤・田中の方法[10]で圧子の先端補正を行い算出した。また、構造解析にはラマン分光分析、密度の測定にはラザフォード後方散乱分析(RBS)、水素含有量分析にはRBS装置を用いた弾性反跳散乱分析法(ERDA)を用いて分析した。構造解析の詳細は後に記す。

はじめに、DLC成膜時の基材への印加バイアス依存性について図6と図7に示す。図6から、負バイアス電圧の増加に伴ってDLCの硬さが増加するが、負バイアス電圧が150Vより大きい場合には硬さは変化しなくなることが判る。更にバイアス電圧の異なる条件で成膜されたDLC膜の表面粗さをAFMで観察した結果を図7に示す。図7から

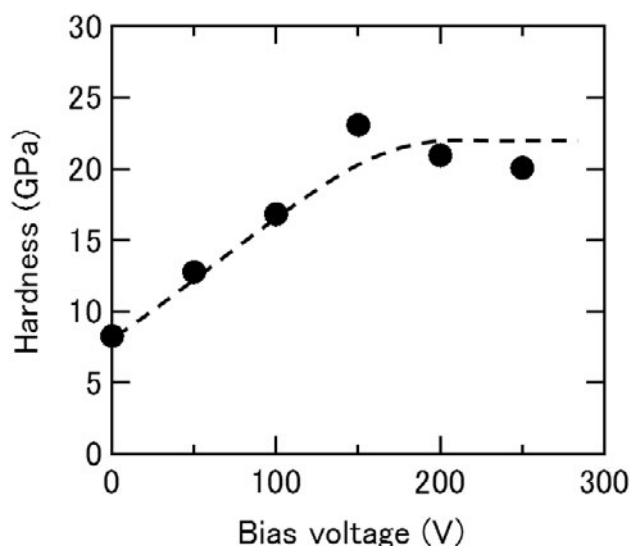


図6 基板バイアスの変化によるDLC硬さ依存性。

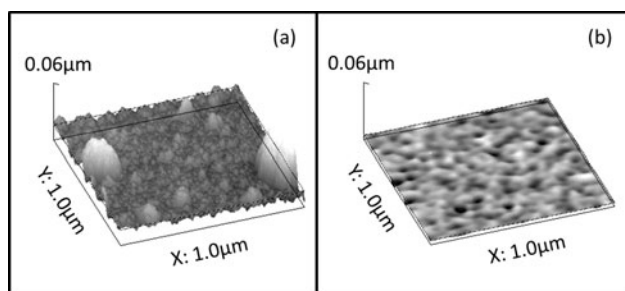


図7 基板バイアスの変化による DLC 表面の AFM 像 負バイアス (a)0 V, (b)200 V.

表面粗さ (Ra) は負バイアス電圧が 0 V では  $Ra = 3.9$  nm であったものが, 200 V では  $Ra = 0.43$  nm と負バイアス電圧の増加に伴い表面が平滑化していることが確認された. バイアス電圧の増加に従い DLC の成膜速度が低下したことと上記結果を勘案すると UBMS の Ar イオンによるエッチング効果で表面の平滑化や DLC の硬さ向上がなされたものとされる.

次にバイアス電圧を 100 V に固定し, 水素含有量を変化させた時の DLC の各種特性について紹介する. 水素含有量は成膜時の Ar とメタンガスの量比を変化させることで調整を行った. 水素含有量を精密に定量分析できる装置として弾性反跳散乱分析法 ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) がある. ERDA により測定した DLC 膜中の水素含有量とナノインデント測定から得られた硬さの変化を図 8 に示す. 水素含有量が 10 at. % 程度の時に最大の硬さを示し, それ以上に水素含有量が増加した場合には, 硬さは直線的に低下する.

これら皮膜の硬さと DLC 膜の構造との相関について以下に示す. DLC 膜はアモルファス (非晶質) 構造を示し結晶構造を持たないことから, 金属材料の構造解析で一般的な X 線回折 (XRD) などの手法が適用できない. そこで, 簡便かつ非破壊で構造解析する手法としてラマン分光分析法が一般的に用いられている. 本手法は試料に特定波長の光を照射し, 得られた散乱光の波長の変化量から原子の結合状態等を推定する方法である. DLC では, グラファイト成分由来の G-ピーク ( $1560$   $\text{cm}^{-1}$  付近) と  $\text{sp}^2$  結合の無秩序性を示す D-ピーク ( $1360$   $\text{cm}^{-1}$  付近) のピーク強度比やピーク位置から構造を推定できる. 図 9 には図 8 で作製した試料のラマン分光分析結果を示す. いずれの試料も D-ピーク位置になだらかな肩をもった一つのピークを示す典型的な DLC 膜のピーク形状を示す. 図 9 からピークフィッティングを行い D-ピーク/G-ピークの強度比や G-ピーク位置を求めたところ, いずれの試料でも各値には差が見られなかった. このことからラマン分光分析法から得られた結果からは, 硬さの変化との相関は見られないことが確認された.

次に DLC の皮膜密度を求めた. 皮膜密度を定量的に求める方法として, ラザフォード後方散乱分析法 RBS (Rutherford Back scattering Spectroscopy) がある. 先に示した ERDA と RBS は同一の He イオン源を用いた測定装置であるが, 検出系の違いで呼び方が異なる. 図 10 には DLC 膜中

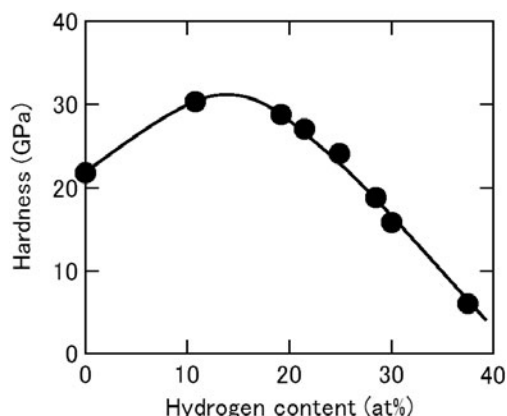


図8 DLC 膜中の水素含有量による硬さの変化.

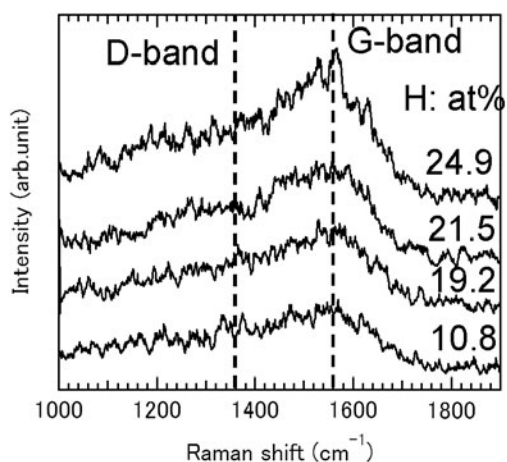


図9 水素含有量が異なる DLC 膜のラマン分光分析.

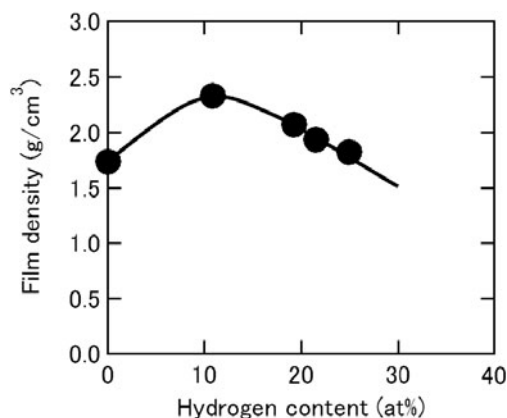


図10 DLC 膜中の水素含有量による膜密度の変化.

の水素含有量と膜密度の相関を示す. 図 10 の挙動は図 8 の硬さとの相関が見られることから, UBMS で成膜された DLC 膜の硬さは DLC 膜の密度に大きく依存することがわかった.

### 2.3 DLC 膜のトライボロジー特性について

DLC 膜の応用例として摺動部品が多いことから, その摺動特性の評価は重要であり, 種々の観点で評価が行われている. ここでは主に, 自動車エンジン部品等への適用を念

頭に置いた、エンジンオイル中での摺動特性について説明する。

### 2.3.1 油潤滑環境でのトライボロジー特性

DLCの使用環境として自動車エンジン部品を想定した各種油潤滑下での検討が行われている。以下にはUBMSで成膜したDLC膜の水素含有量の摩擦・摩耗挙動に及ぼすオイル添加剤の影響について概説する。

図11には各種水素含有量で成膜したDLC膜をSUJ2製のベーンで摺動したときの摩擦係数の値を示す[11]。基油として合成炭化水素のポリ- $\alpha$ -オレフィン(PAO)を用いた。基油のみと比較するために、PAOに各種添加剤を3wt.%添加した。添加剤として、水素を含まないDLCとの組合せで低摩擦係数が発現するとされるエステル系添加剤のグリセリンモノオレート(GMO)[12]、りん系添加剤としてフォスファイトを用いた。図11から、PAOのみではDLC膜中の水素含有量が20 at.%以上では摩擦係数が増加する傾向が見られた。一方で、PAOにGMOを添加したものは水素を20 at.%以上含むものでも低摩擦係数を発現することが確認された。更に、PAOにフォスファイトを添加したものは、約30 at.%付近まで水素を含むDLC膜でも低摩擦係数を発現することがわかった。図12には水素含有量

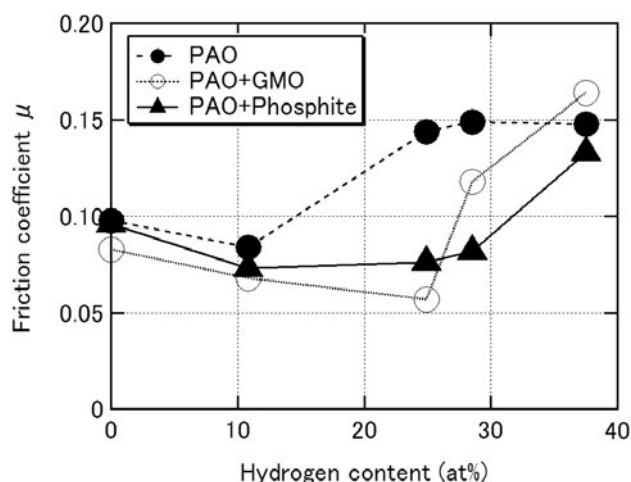


図11 DLC膜中の水素含有量と摩擦係数の変化。

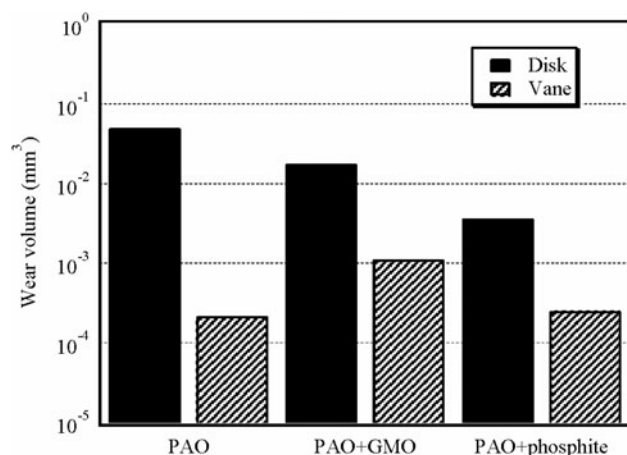


図12 摺動試験後のDLC膜(Disk)と相手材SUJ2(Vane)の摩耗量。

が26 at.%の試料の摺動試験後のDLC(ディスク)および相手材であるSUJ2(ベーン)の摩耗量を示す。PAOにGMOを添加したものではDLCの摩耗量は若干減少するものの、相手材のSUJ2製のベーン摩耗量は増大している。一方で、PAOにフォスファイトを添加したものでは、DLCの摩耗量はGMOを添加した場合よりも減少し、かつベーンの摩耗量もPAOのみの場合と同等の値を示した。これら原因について、ベーン表面に形成されたトライボフィルム(摺動中に摺動表面形成されるDLC, 相手材, オイル由来成分からなる反応膜)の断面TEM観察を行った結果、PAOおよびGMOを添加したものではFe-C-O系、フォスファイト添加したものではPe-P-O系のトライボフィルムが形成されており、その膜厚もPAOにGMOを添加したものでは10 nm程度と非常に薄く、PAOのみでは100 nm程度、PAOにフォスファイト添加したものでは1 μm以上と大きく差があることが判明した。これら結果から、摺動中に形成されるトライボフィルムによって摩擦係数、摩耗量に大きな差が出ることを示唆された。油潤滑下でのDLC膜の使用には、DLC膜の機械特性等だけではなく油種との相性の問題も考慮する必要がある。

### 2.4 スパッタリング技術の動向

本項目では近年のスパッタリング技術によるDLC膜の動向について概説する。ハイパワーパルスマグネトロンスパッタ(HPPMS)やハイパワーインパルスマグネトロンスパッタ(HIPIMS)と呼ばれる手法が90年代後半から注目されている[13]。これは従来のスパッタリング技術のイオン化率を向上させる目的でターゲットに大電力を与える技術である。従来型の直流方式ではターゲットに熱負荷がかかりすぎることから、パルスでターゲットに大電力を印加することを特徴としている。本手法により、TiやCrなどの金属ターゲットを用いた場合にはイオン化率が高くなることから、AIP同等の膜質の金属窒化物皮膜等をスパッタの特徴である平滑な状態で形成できる。一方で、DLCの成膜においてはカーボンのイオン化率は従来のスパッタリング方式のイオン化率(30%)より高い(45%)ものの金属やArに比べると低く、AIP並みのsp<sup>3</sup>比率が高いDLC膜は得られていない[14]。更に、HIPIMSでは成膜速度が従来のスパッタに比べて遅いことや電源が高価であることなどから、DLC成膜手法として積極的に採用されるに至っていない。DLCの密着性を上げる目的で金属系の中間層へ適用されるに留まっている[15]。一方で、研究レベルではAr以外のガスを用いてHIPIMS成膜することでカーボンのイオン化率を高めることに成功した事例もあり、今後の展開が期待される[16]。

### 2.5 まとめ

本章ではスパッタリング法によるDLC膜の形成、特にアンバランスドマグネトロンスパッタ(UBMS)法によるDLC膜の特徴について概説を行った。UBMS法では従来のマグネトロンスパッタと異なり、基材に印加する負バイアス電圧を制御することでArイオンの照射効果を利用して

表面の平滑化や DLC 膜の機械特性を制御することが可能である。更に、スパッタ成膜時に導入する炭化水素ガスの量を制御することで DLC 膜中の水素含有量を制御することができ、DLC 膜の機械特性を制御できる。DLC 膜中の水素含有量を変化させることで DLC 膜密度と皮膜の硬さを制御できる。さらに、DLC の応用を考えた油中の摺動試験を行った結果、水素含有量と油中に含まれる添加剤の組合せによって、低摩擦係数と低摩耗量を実現できることを示した。

スパッタリング法の最新技術として近年 HPPMS や HIPIMS と呼ばれる技術が注目されているが、カーボンについては金属ほどイオン化率が高くないことから DLC への適用は限定的であり、DLC 成膜におけるスパッタリング技術の更なる改善の余地が残されている。

### 参考文献

- [1] 馬淵 豊：トライボロジスト **58**, 557 (2013).
- [2] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R* **37**, 129 (2002).
- [3] K. Bewilogua *et al.*, *Thin Solid Films* **447-448**, 142 (2004).
- [4] 太刀川英男 他：まてりあ **44**, 245 (2005).
- [5] C. Donnet and A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* (Springer, New York, 2008) p.339.
- [6] 斎藤秀俊：DLC 膜ハンドブック (エヌ・ティー・エス, 2006) p.101.
- [7] 和佐清孝, 早川 茂：薄膜化技術 第 3 版 (共立出版株式会社, 2006) p.76.
- [8] 鈴木秀人, 池永 勝 編著：事例で学ぶ DLC 成膜技術 (日刊工業新聞社, 2003) p.41.
- [9] 赤理孝一郎：トライボロジスト **47**, 809 (2002).
- [10] T. Sawa and K. Tanaka, *J. Mater. Res.* **16**, 3084 (2001).
- [11] 古垣孝志 他：トライボロジー会議予稿集 2008-9, 209 (2008).
- [12] A. Erdemir and J. -M. Martin, *Superlubricity* (Elsevier, Amsterdam, 2007) p.471.
- [13] K. Sarakinos *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **204**, 1661 (2010).
- [14] K. Sarakinos *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **206**, 2706 (2012).
- [15] W.D. Münz *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **100**, 082001 (2008).
- [16] A. Aijaz *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **23**, 1 (2012).